

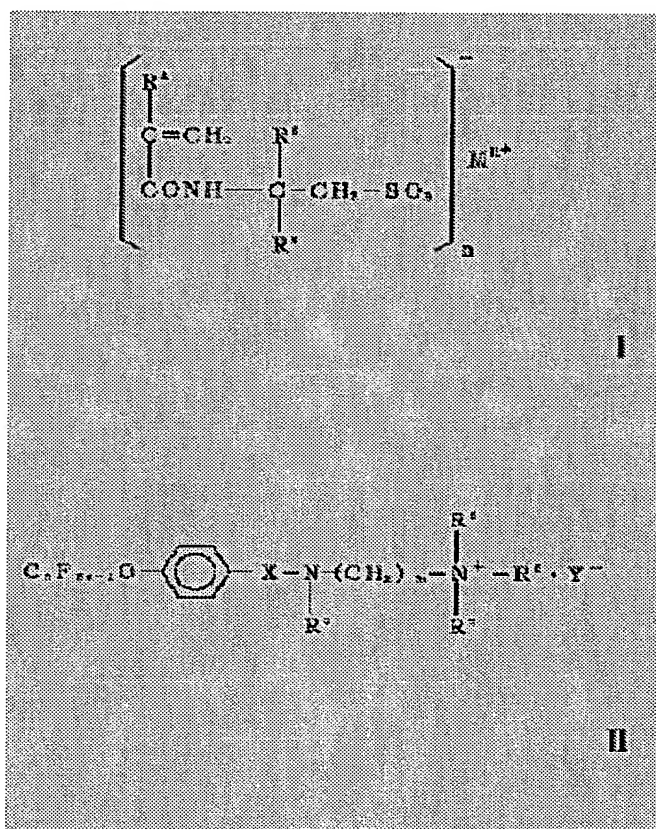
NEGATIVELY CHARGEABLE TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

Patent number: JP7077839
 Publication date: 1995-03-20
 Inventor: WATANABE KAZUTO; others: 02
 Applicant: RICOH CO LTD
 Classification:
 - international: G03G9/097
 - european:
 Application number: JP19930223371 19930908
 Priority number(s):

Abstract of JP7077839

PURPOSE: To provide a stable negatively chargeable toner having satisfactory triboelectric chargeability.

CONSTITUTION: This toner is based on a resin binder, a colorant and an electric charge controlling agent contg. a copolymer contg. a monomer represented by general formula I and having 1,500-10,000 number average mol. wt. A compd. represented by general formula II may further be used. In formula I, each of R<1>-R<3> is H, 1-8C lower alkyl or aryl, M<n+> is K<+>, Na<+>, Ca<2+>, Mg<2+> or Al<3+> and (n) is a positive integer. In formula II, X is -SO₂- or -CO-, each of R<4>-R<7> is H, 1-10C lower alkyl or aryl, Y is I or Br, (m) is a positive integer and (n) is a positive integer.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-77839

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) IntCl.⁵

G 0 3 G 9/097

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08

3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平5-223371

(22) 出願日 平成5年(1993)9月8日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 渡辺 和人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 南谷 俊樹

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 岩本 康敬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

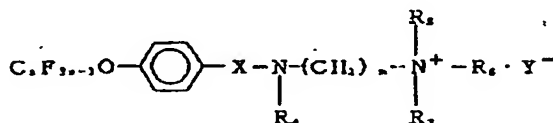
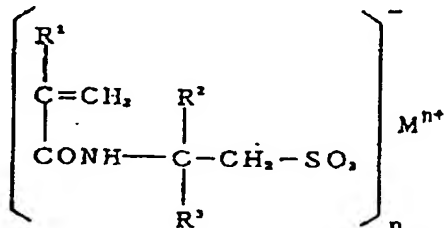
(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用負帯電性トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 摩擦帯電性が良く、安定な負帯電性トナーを提供する。

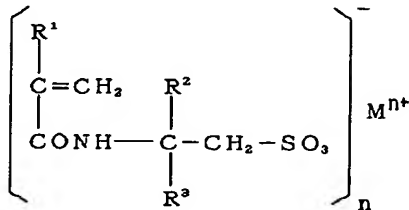
【構成】 バインダー樹脂、着色剤および荷電制御剤を主成分とするトナーにおいて、この荷電制御剤が下記一般式Iで表わされる単量体を含み、数平均分子量が1500~10000の共重合体を含有する。更に下記一般式IIで表わされる化合物も併用できる。一般式I

但し、X: $-SO_2-$, $-CO-$, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 : H、炭素数1~10の低級アルキル基、アリール基、Y: I, Br, m: 正の整数、n: 正の整数。但し、 $R^1 \sim R^3$: 水素または炭素数1~8の低級アルキル基、アリール基、 M^{n+} : K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} の中の何れか、n: 正の整数、一般式II

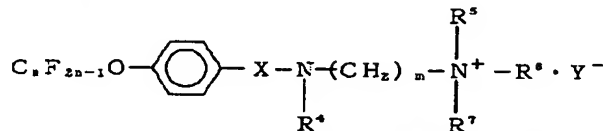
【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂、着色剤および荷電制御剤を主成分とするトナーにおいて、荷電制御剤として下記一般式Iで示されるスルホン酸塩含有アクリルアミド系単量体を含む数平均分子量が1500～10000の共重合体を含有することを特徴とする静電荷像現像用負帯電性トナー。一般式I

【化1】



*



但し、

X； $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 ；H、炭素数1～10の低級アルキル基、アリール基、

Y；I、Br、

m；正の整数、

n；正の整数、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法などに用いられる静電荷像現像用トナー及び二成分現像剤に関し、特に負帯電性現像用トナー現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、特開昭61-147261に開示されているように静電荷像をトナーを用いて現像する方法は大別して、トナーとキャリアとが混合されてなるいわゆる二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアと混合されずにトナー単独で用いられる一成分系現像剤を用いる方法とがある。前記の方法は、トナーとキャリアとを撹拌摩擦することにより、各々を互いに異なる極性に帯電せしめ、この帯電したトナーにより反対極性を有する静電荷像が可視化されるものであり、トナーとキャリアの種類により、鉄粉キャリアを用いるマグネットブラシ法、ビーズキャリアを用いるカスケード法、ファアブラシ法等がある。

【0003】後者の一成分系現像法には、トナー粒子を噴霧状態にして用いるパウダークラウド法、トナー粒子を直接的に静電潜像面に接触させて現像する接触現像法（タッチダウン現象ともいう）、磁性的導電性トナーを静電潜像面に接触させる誘導現像法などがある。これら

*但し、

$R^1 \sim R^3$ ；水素または炭素数1～8の低級アルキル基、アリール基、

M^{n+} ； K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} の中の何れか、

n；正の整数、

【請求項2】 荷電制御剤として一般式Iで示される化合物と共に下記一般式IIで表わされる化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用負帯電性トナー。一般式II

【化2】

10

20

の各種の現像方法に適用されるトナーとしては、天然樹脂あるいは合成樹脂からなる結着樹脂に、カーボンブラック等の着色剤を分散させた微粉末が用いられている。例えば、ポリスチレン等の結着樹脂中に、着色剤を分散させたものを1～30μm程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。また、これらの成分に、さらにマグネタイト等の磁性材料を含有せしめたものは磁性トナーとして用いられる。

【0004】前述のごとく、種々の現像方法に用いられるトナーは、現像される静電荷像の極性に応じて、正または負の電荷が保有せしめられる。トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することもできるが、この方法ではトナーの帯電性が小さいので、現像によって得られる画像はカブリ易く、不鮮明なものとなる。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために、帯電性を付与する染料、顔料、あるいは荷電制御剤なるものを添加することが行なわれている。従来、負極性荷電制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のCo、Cr、Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン、メラミン樹脂等があるが、これらの染料は構造が複雑で性質が一定せず、安定性に乏しい。

【0005】また、カラートナー用としては本来の色調を著しく損うため、使用することができない。更に熟練時に分解、機械的衝撃、摩擦、温湿度条件の変化などにより分解または変質し易く、荷電制御性が低下する現象を起こし易い。または環境により、帯電性が変化するものが多い。更に、従来の該荷電制御剤を含有するトナーを長時間使用した際には帯電不良に起因して感光体へ

50

フィルミングを起こしたりする。

【0006】また、耐塩ビマツ融着性やカラートナーの色材の本来の色を損なうことがなく、貯蔵安定性と低温定着性が両立するという利点があるため、最近ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂がバインダー樹脂としてよく使用されている。しかし、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂をバインダー樹脂としてトナーに使用すると、いずれの場合にも、帯電量が低いか、または高くても繰り返し使用すると帯電量が低下し、カブリ・トナー飛散等が生じて使用し難いという問題があった。これはポリエステル樹脂とエポキシ樹脂は化学構造上-COOH、-OH基等の官能基が残っており、安定な帯電性を維持することを阻害しているためと考えられる。

【0007】従来、二成分系乾式現像剤のメカニズムとして、比較的大きな粒子表面上に微小なトナー粒子が、両粒子の摩擦により発生した電気力により保持されており、静電潜像に近接すると、静電潜像が形成する電界によるトナー粒子に対する潜像方向への吸引力が、トナー粒子とキャリア粒子間の結合力に打ち勝って、トナー粒子は静電潜像上に吸引付着されて静電潜像が可視化されるものであることが提唱されている。そして、現像剤は現像によって消費されたトナーを補充しながら反復使用されるため、キャリアは長期間の使用で、常にトナー粒子を所望する極性で、かつ充分な帯電量に摩擦帯電しなければならない。しかし従来の現像剤は、粒子間の衝突、または粒子と現像機械との衝突等の機械的衝突、またはこれらの作用による発熱でキャリア表面上にトナー膜が形成され、いわゆるスペント化が生じ、キャリアの帯電特性が使用時間と共に低下し、現像剤全体を取り替える必要が生じる。このようなスペント化を防止するために、従来からキャリア表面に種々の樹脂を被覆する方法が提案されているが、未だに満足のゆくものは得られていない。例えばスチレン-メタクリレート共重合体、スチレン重合体等の樹脂で被覆されたキャリアは帯電特性は優れているが、表面の臨界表面張力が比較的高く、繰り返し複写するうちにやはりスペント化が起るため現像剤としての寿命があまり長くなかった。

【0008】これに対して低表面張力を有するシリコン樹脂を被覆したキャリアが提案されているが、シリコン樹脂は機械的強度が弱いために、例えば高速複写機のような強い攪拌や、現像部内での長時間の攪拌により、キャリア粒子が現像部内部壁や感光体表面に衝突したり、または粒子同士が衝突すると、シリコン樹脂被覆層が時間と共に摩擦・剥離して、摩擦帯電がトナーとシリコン樹脂間の帯電から、トナーとキャリア核粒子間の帯電に変化するため、現像剤の帯電量が一定に保てず、画像品質が低下するという問題があった。又キャリア粒子をシリコン樹脂で被覆するとシリコン樹脂自体の電気抵抗が高いため、現像剤として用いた場合エッジ現象や電荷の蓄積現象によって画像品質が劣るという欠点があった。

10

20

30

40

50

【0009】このような被覆キャリアの欠点は被覆層に導電性物質を分散させることにより改良することができる。即ち、キャリアにある程度の導電性が与えられるとキャリアが現像電極として作用し、現像電極と現像される感光体の表面が非常に密接した状態で現像が行われるために、線部はいうまでもなく大面積の黒部であっても原稿どおり忠実に再現される。従来このような導電性材料としてはカーボン、酸化スズ等が用いられているが、このような導電性材料をキャリアの被覆層に分散させた場合次のような欠点が生じた。

【0010】一般にトナーとキャリアは両者が接触することにより帯電する。この場合、キャリアの電気抵抗が小さくなるとトナーに発生した電荷はキャリアを通して減衰してしまい帯電量を維持できない。また、経時の使用により導電性材料が被覆層から離脱してしまい帯電量が変化してしまうという問題があった。この問題を解決するために特開昭62-182759では、カーボンをアミノシラン、アミノ変性シリコンオイル等で処理することによって改良しているが、処理工程が増えるためにコストが高くなることが問題であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、トナー粒子間、またはトナーとキャリア間、現像スリーブあるいはブレードのごとき帯電付与部材との摩擦帯電が安定で、かつ摩擦帯電量分布がシャープで均一であり、帯電の立ち上がり性および環境安定性がよく、使用する現像装置に適した帯電量に調節できるトナーを提供することであり、さらに他の目的は、鮮やかなカラートナーを提供することであり、連続使用時においても初期画像と同質の画像を提供することである。またさらに他の目的は地汚れやトナー飛散がなく、エッジ現象や電荷の蓄積現象によって画像品質の劣化がなく、連続使用時においてもキャリア被覆層の剥がれ、導電性微粉末の離脱がないため摩擦帯電が安定で、初期画像と同等の忠実度の高い画像の得られる二成分現像剤を提供することである。

【0012】

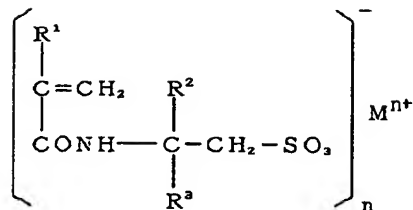
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、バインダー樹脂、着色剤および荷電制御剤を主成分とするトナーにおいて、荷電制御剤として下記一般式Iで示されるスルホン酸塩含有アクリルアミド系単量体を含む、数平均分子量が1500~10000の共重合体を含有せしめることにより、前記従来の欠点を改良する負帯電性静電荷現像用トナーを得ることができることを発見した。

【0013】一般式I

【0014】

【化3】

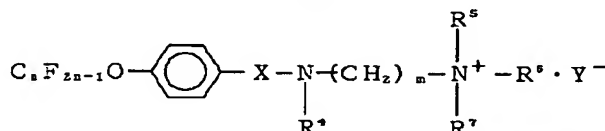
5



【0015】但し、

$R^1 \sim R^3$; 水素または炭素数1~8の低級アルキル基、
アリール基、

*10



【0018】但し、

X ; $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 ; H、炭素数1~10の低級アルキル基、アリール基、

Y ; I, Br、

m ; 正の整数、

n ; 正の整数、

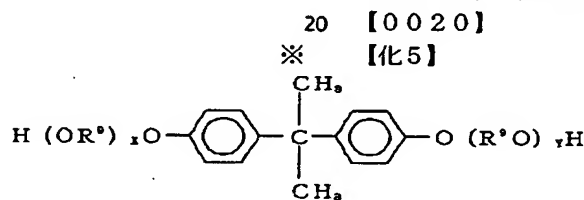
※またバインダー樹脂として用いるポリエステル樹脂としては、

(イ) アルコール成分として下記一般式IIIで示されるジオール。

【0019】一般式III

【0020】

【化5】



【0021】但し、

R^8 、 R^9 ; 水素又は炭素数1~4のアルキレン基、

x 、 y ; 正の整数で、 $x+y=2\sim 16$ 、

(ロ) 酸成分として下記一般式IV、Vで示される2価カルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルと、3価以上の多価カルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルを構成成分中1~50モル%、トリメリット酸もしくはその酸無水物を10~30モル%。

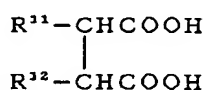
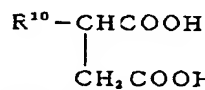
【0022】一般式IV

【0023】

【化6】

一般式IV

一般式V



【0024】但し、上記一般式IVおよびVの

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} ; 炭素数4~20のアルキル基、アリール基。

以上の構成成分を縮重合して得られる酸価が5以下のポリエステル樹脂を用いることにより、帯電特性、低温定着性、耐塩ビマト融着性、貯蔵安定性をすべて満足する、負帯電性静電荷像現像用トナーを得ることができる。また、本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの重縮合物な

50

6

* Mn^{2+} ; K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、

n ; 正の整数、

また、上記荷電制御剤と下記一般式IIで示される含フッ素4級アンモニウム塩化合物を補助荷電制御剤として併用せしめるとさらに負帯電性の良好なトナー、特にカラートナーが得られる。

【0016】一般式II

【0017】

【化4】

どであり、例えばエポミックR362、R364、R365、R366、R367、R369 [以上三井石油化学工業(株)製]、エポトートYD-011、YD-012、YD-014、YD-904、YD-017 [以上東都化成(株)製]、エピコート1002、1004、1007 (以上シェル化学社製) 等市販のものがある。

【0025】また、前記ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂に対して、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレ

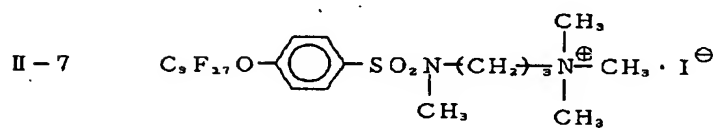
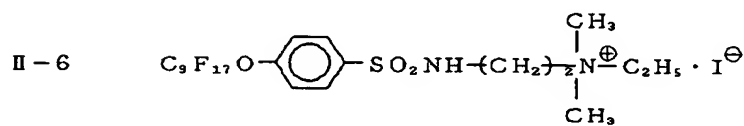
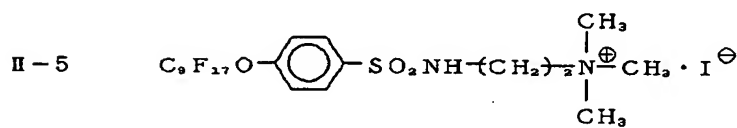
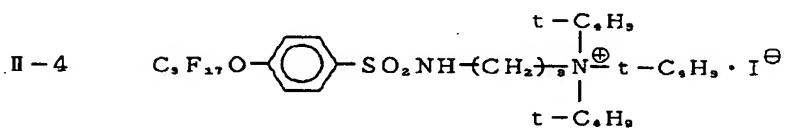
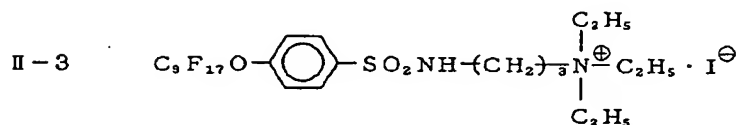
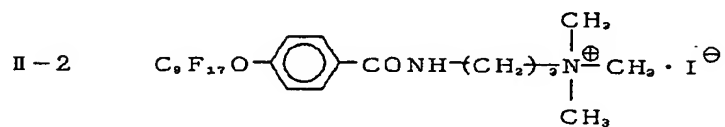
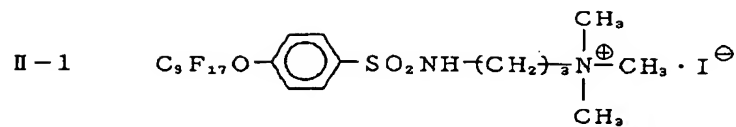
ート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどを混合して使用することもできる。

【0026】また特に前記キャリアのシリコーン樹脂被覆層に導電性微粉末とシランカップリング剤を含有し、該導電性微粉末がカーボンブラックであり、該シランカップリング剤がアミノシランカップリング剤であることにより、耐久性があり、エッジ現象や電荷の蓄積現象によって画像品質の劣化がなく、経時使用においても安定した摩擦帯電性を発揮する電子写真用二成分現像剤が得られた。また、本発明は核体粒子表面に導電性微粉末とシランカップリング剤を含有したシリコーン樹脂で被覆することにより、従来のシリコーン樹脂被覆キャリアの有している利点を同様に維持し、キャリアに導電性を付与することによりキャリアへの電荷の蓄積現象と被覆層の剥がれ、導電性微粉末の脱離を効果的に抑止するものである。

【0027】本発明において荷電制御剤として使用されるスチレン及び α -メチルスチレンから選ばれる一種又は二種と、一般式Iで示されるスルホン酸含有単量体との共重合体の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.5~20重量部の範囲で用いられる。更に好ましくは2~10重量部の範囲がよい。0.5重量部未満ではトナーの負帯電が不足し実用的でない。また20重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、キャリアとの静電的吸引力の増大のため、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招き、かつトナーの低温定着性、耐塩ビマント融着性が損われる。また、一般式Iで示される荷電制御剤とともに負の荷電制御剤として使用される、一般式IIで示される化合物の代表的な具体例としては以下のようなものが挙げられ、すべて白色または淡黄色を示している。

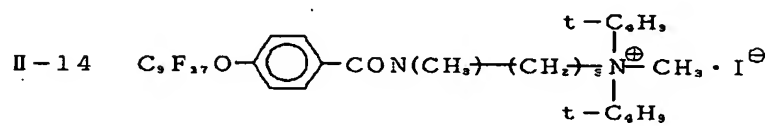
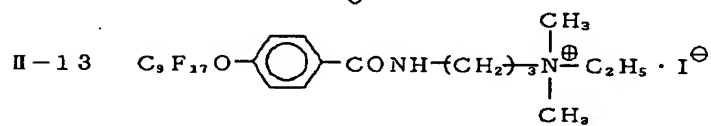
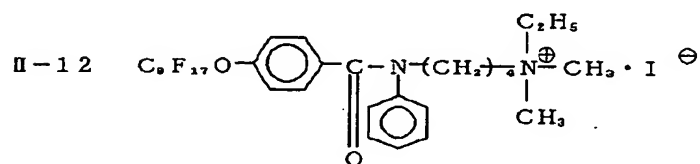
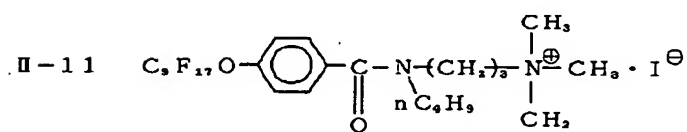
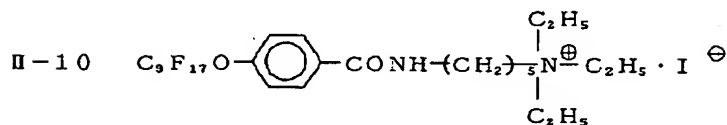
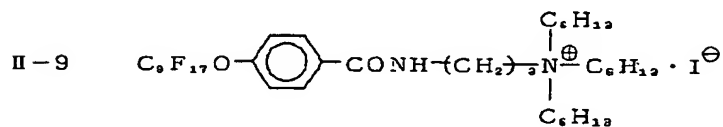
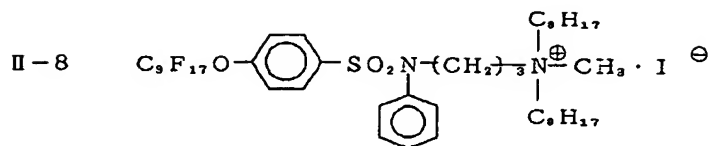
【0028】

【化7】



11

12

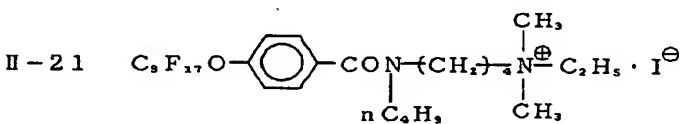
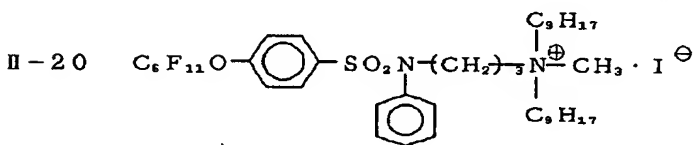
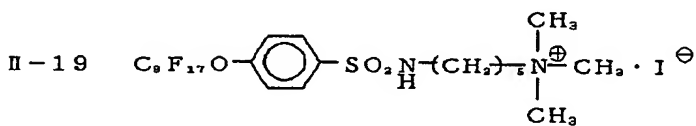
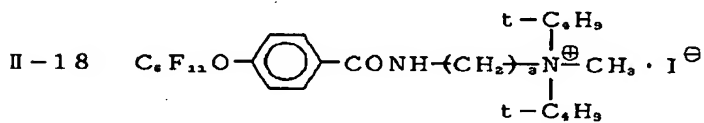
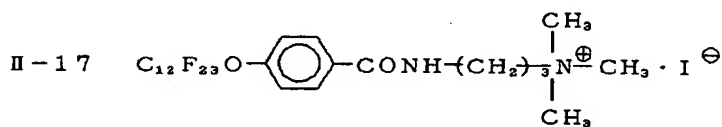
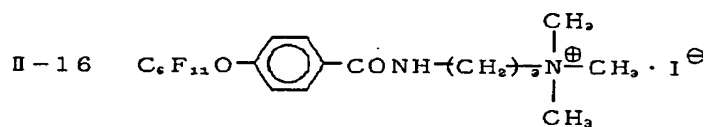
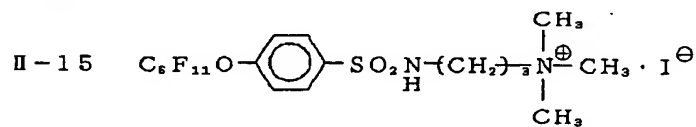


【0030】

【化9】

13

14

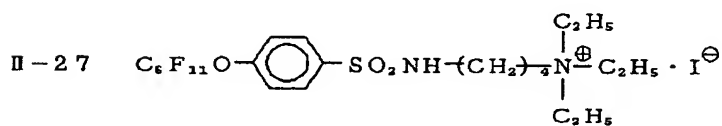
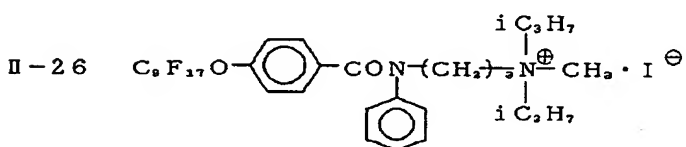
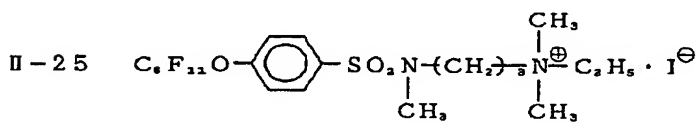
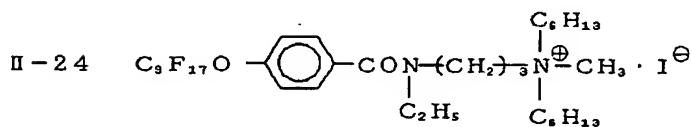
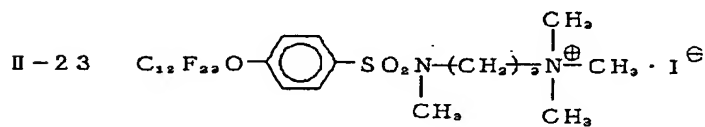
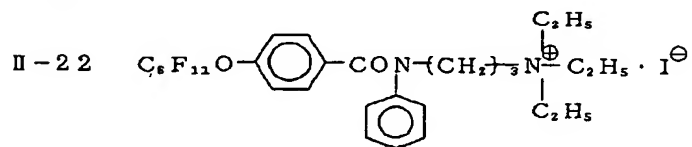


【0031】

【化10】

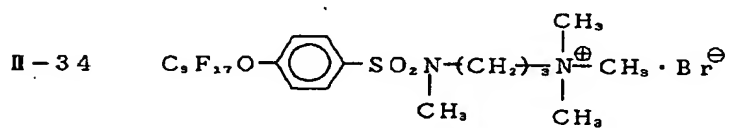
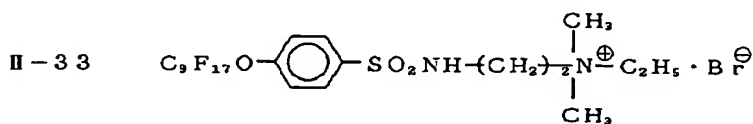
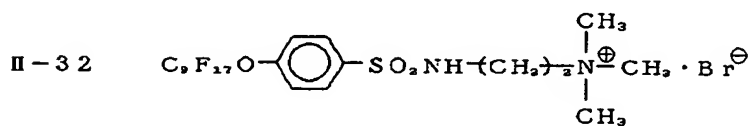
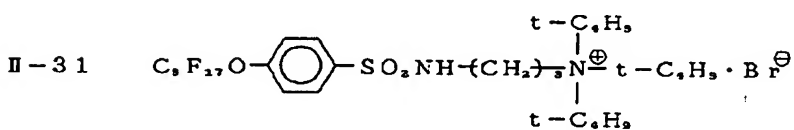
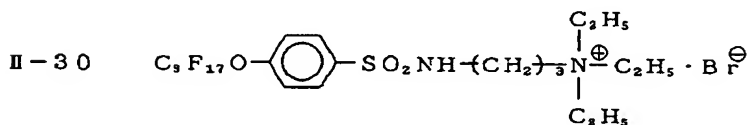
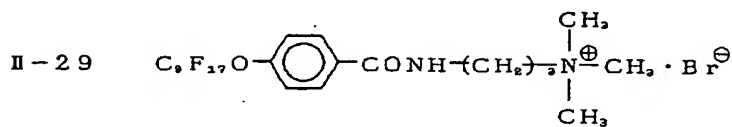
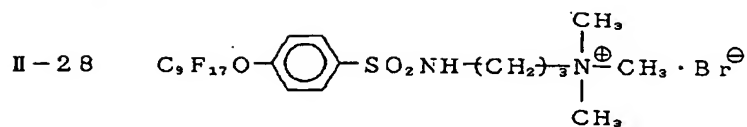
15

16



17

18

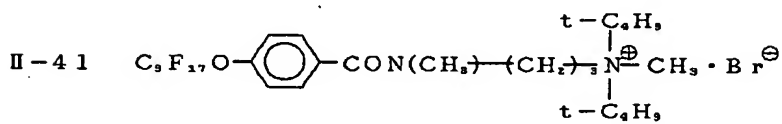
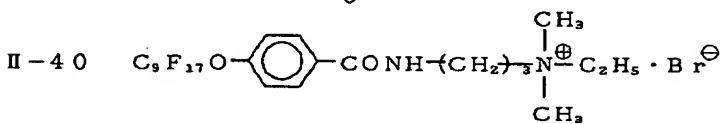
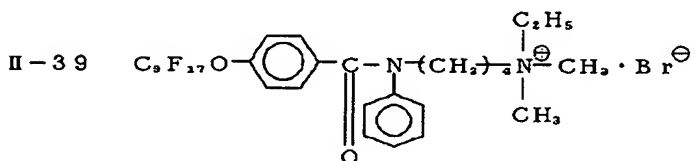
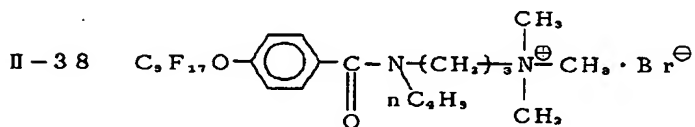
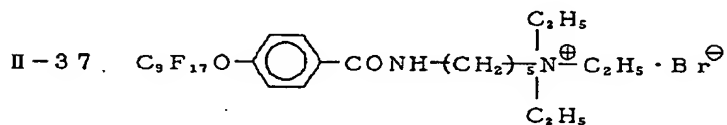
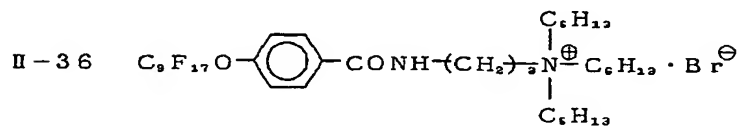
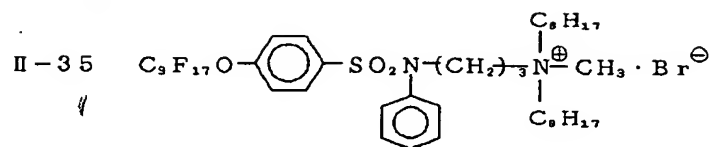


【0033】

【化12】

19

20

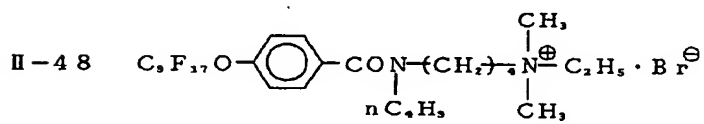
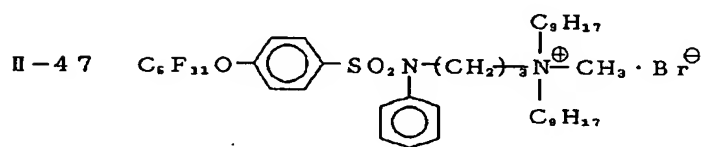
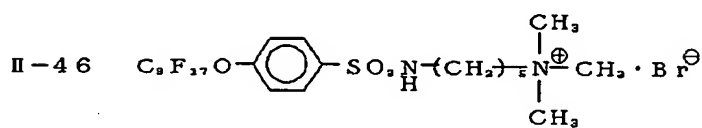
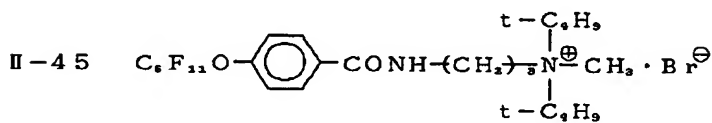
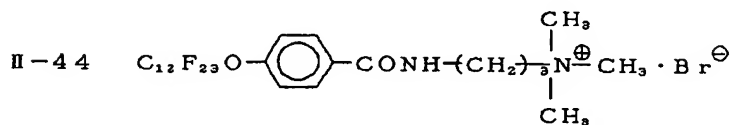
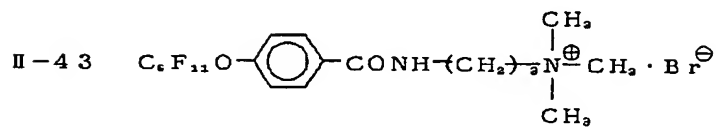
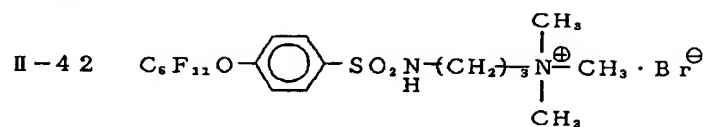


【0034】

【化13】

21

22

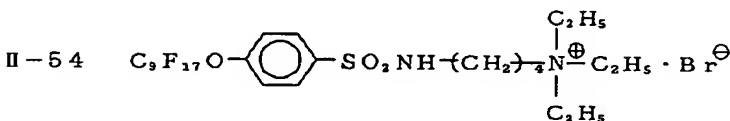
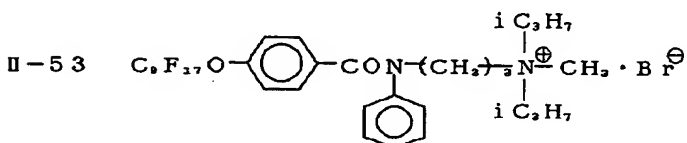
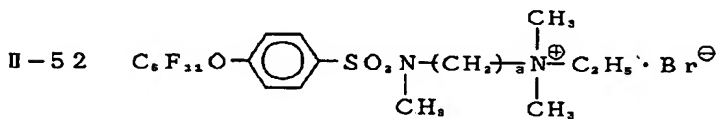
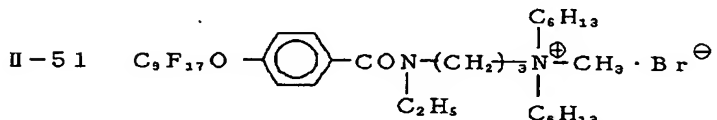
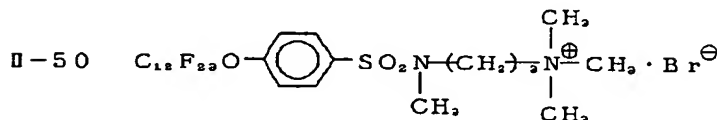
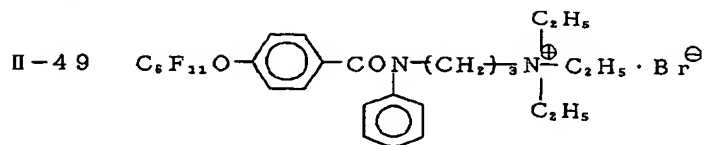


【0035】

【化14】

23

24



【0036】本発明に使用される着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、染料など、従来公知のいかなる染料をも単独あるいは混合して使用し得る。

【0037】更に本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合にはキャリア粉と混合して用いられる。本発明に使用し得るキャリアとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂などで処理した物などが挙げられる。更に本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモ

ン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物などが挙げられる。

【0038】これらの強磁性体は平均粒子が0.1~2μm程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部である。又本発明のトナーは、必要に応じて添加物を混合してもよい。添加物としては、例えば弗素樹脂繊維あるいは微粒子、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素等の研磨剤、あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウムなどの流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤、あるいは低分子量ポリオレフィンなどの定着助剤等がある。

【0039】本発明においてシリコン樹脂で被覆するキャリア核体粒子としては、従来より公知のものでよく例えば鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属；マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物；ガラスビーズ等が挙げられる。これら核体粒子の平均粒

25

径は通常10~1000 μ m、好ましくは30~500 μ mである。なお、シリコン樹脂の使用量としては、通常キャリア核体粒子に対して1~10重量%である。本発明で用いられるシリコン樹脂としては従来より知られるいずれのシリコン樹脂であってもよく、例えば市販品として入手できる信越シリコン社製のKR261、KR271、KR272、KR275、KR280、KR282、KR285、KR251、KR155、KR220、KR201、KR204、KR205、KR206、SA-4、ES1001、ES1001N、ES1002T、KR3093や東レシリコン社製のSR2100、SR2101、SR2107、SR2110、SR2108、SR2109、SR2115、SR2400、SR2410、SR2411、SH805、SH806A、SH840等が用いられる。シリコン樹脂層の形成法としては、従来と同様、キャリア核体粒子の表面に噴霧法、浸漬法等の手段でシリコン樹脂を塗布すればよい。

【0040】被覆層組成物はシリコン樹脂溶液中に導電性微粉末とシランカップリング剤を添加して適宜のミキサーで分散して調製される。被覆層中に分散される導電性微粉末は、0.01~5.0 μ m程度の粒径のものが好ましく、シリコン樹脂100重量部に対して0.*

請求項1の荷電制御剤製造例1

原料の組成

メタノール	250g
トルエン	100g
スチレン	475g
2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウム	

塩	25g
ラウロイルパーオキサイド	10g

上記原料を攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管付きフラスコに装入し、窒素導入しながら攪拌して70℃で8時間溶液重合させた後、内容物を取り出し、減圧※

請求項1の荷電制御剤製造例2

原料の組成

メタノール	250g
トルエン	100g
スチレン	450g
2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カルシウム塩	

塩	50g
ラウロイルパーオキサイド	10g

上記原料を用いて上記製造例1と同じ方法により数平均分子量5000の荷電制御剤Cを得た。★

請求項1の荷電制御剤製造例3

原料の組成

メタノール	250g
トルエン	100g
スチレン	400g
α -メチルスチレン	65g

26

*01~30重量部添加されることが好ましく、さらには0.1~20重量部が好ましい。導電性微粉末としては従来より公知のカーボンブラックが好ましく、コンタクトブラック、ファーンズブラック、サーマルブラックが挙げられる。

【0041】シランカップリング剤としてはX-Si(OR)₃なる式で表わされる化合物であり、Xは有機質と反応する官能基で、Rは加水分解可能な基である。特にアミノ基を有するアミノシランカップリング剤が望ましく、シリコン樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部添加するのが良い。アミノシランカップリング剤としては例えば、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等が挙げられる。以下、本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、これらは公知の手段により行うことができる。なお、部数はすべて重量部である。

【0042】

※乾燥後、ジェットミルで粉碎し、数平均分子量4000の荷電制御剤Aを得た。

【0043】

★【0044】

27

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸アルミニ

ウム塩

ラウロイルパーオキシド

上記原料を用いて上記製造例1と同じ方法により数平均分子量2000の荷電制御剤Cを得た。

【0045】ポリエステル製造例1

ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン70部、フマル酸20部、n-ドデセニル無水こはく酸5部、ハイドロキノン1部をガラス製フラスコに入れ230℃まで昇温し、N₂ガス気流下で撹拌しつつ反応させた。反応により生成する水が流出しなくなった時点での酸価は1.5であった。更に無水トリメリット酸5部を加え約8.5時間反応させ、酸価が4.0になった時点で反応を終了しポリエステルAを得た。得られた樹脂の軟化点は118℃であった。

【0046】ポリエステル製造例2

ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン70部、フマル酸15部、イソドデセニル無水こはく酸5部をポリエステル製造例1と同様に220℃で反応した。さらに無水トリメ

キア製造例1

被覆層形成液の組成

シリコン樹脂溶液 (KR250 信越シリコン社製)

トルエン

上記処方をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径100μmの球状フェライト1000重量部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリアAを得た。 ※

キャリア製造例2

シリコン樹脂 (KR206 信越シリコン)

カーボンブラック (#44 三菱化成工業)

キャリア製造例3

シリコン樹脂 (SR2400 東レダウコーニングシリコン)

酸化スズ (S-1 三菱金属)

キャリア製造例4

シリコン樹脂 (KR2400 東レダウコーニングシリコン)

カーボンブラック (#44 三菱化成工業)

メチルトリメトキシシラン (SZ6070 東レダウコーニングシリコン)

キャリア製造例5

シリコン樹脂 (SR204 信越シリコン)

カーボンブラック (BPL キャボット社)

メチルトリメトキシシラン (SZ6070 東レダウコーニングシリコン)

キャリア製造例6

シリコン樹脂 (SR2400 東レダウコーニングシリコン)

酸化スズ (S-1 三菱金属)

メチルトリメトキシシラン (SZ6070 東レダウコーニングシリコン)

28

35g

10g

* リット酸10部を加え、200℃で反応させポリエステル樹脂Bを得た。得られた樹脂の軟化点は119℃、酸価は3.0であった。

【0047】ポリエステル製造例3

ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン50部、テレフタル酸20部、n-ドデセニル無水こはく酸3部、オルソチタン酸ジイソプロピル0.001部をポリオキシエチレン (2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン20部をポリエステル製造例1と同様に230℃で約5時間反応し、更に200℃にて無水トリメリット酸7部を加え、約6時間反応し、更に減圧下で2時間反応してポリエステル樹脂Cを得た。得られた樹脂の軟化点は112℃、酸価は4.0であった。次にいくつかのシリコン樹脂を被覆層に有するキャリアの製造例を示す。これらは公知の手段により行なうことができる。

【0048】

※ 【0049】キャリア製造例2~12

下記に示す各成分とトルエン100部を混合し、ホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。

100部

3部

100部

2部

100部

1部

0.5部

100部

1部

0.5部

100部

1部

0.5部

29

30

キャリア製造例7

シリコン樹脂 (SR2400 東レダウコーニングシリコン)	100部
カーボンブラック (ケッチェンブラック ライオンアクト)	1.5部
γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン (SZ6083 東レダウコーニングシリコン)	0.3部

キャリア製造例8

シリコン樹脂 (SR2400 東レダウコーニングシリコン)	100部
カーボンブラック (BP2000 キャボット社)	1部
γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルジメトキシシラン (SZ6023 東レダウコーニングシリコン)	0.2部

キャリア製造例9

シリコン樹脂 (KR206 信越シリコン)	100部
酸化スズ (S-1 三菱金属)	1部
γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルジメトキシシラン (SZ6023 東レダウコーニングシリコン)	0.2部

キャリア製造例10

シリコン樹脂 (SR2400 東レダウコーニングシリコン)	100部
カーボンブラック (#3600 三菱化成工業)	1部
γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルジメトキシシラン (SH6020 東レダウコーニングシリコン)	0.1部

キャリア製造例11

シリコン樹脂 (SR2400 東レダウコーニングシリコン)	100部
カーボンブラック (#44 三菱化成工業)	1部
γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルジメトキシシラン (SH6020 東レダウコーニングシリコン)	0.1部

キャリア製造例12

シリコン樹脂 (KR206 信越シリコン)	100部
カーボンブラック (#44 三菱化成工業)	1.5部
γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルジメトキシシラン (SH6020 東レダウコーニングシリコン)	0.4部

この被覆層形成液を平均粒径70 μ mの球状フェライト1000重量部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリアB、C、D、E、F、G、H、I、J、K、Lを得た。

【0050】

*【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例に記載の各成分の量(部)は重量部である。

実施例1

*

スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体	100部
C. I. ピグメントブルー15	5部
荷電制御剤A	5部
例示化合物II-1	1部

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130~140℃の温度で約30分間加熱溶解し、室温まで冷却後、得られた混練物を粉碎分級し、5~20 μ mの粒径の青色トナーを得た。このトナー2.5部に対し、100~250メッシュのフェライトキャリア97.5部とをボールミルで混合し、現像剤を得た。次に上記現像剤を当社製FT7570にセットし、現像を行ったところ、良好な画像が得られ、その画像は10万枚画像出し後も変わらなかった。

【0051】また、トナーの帯電量をブローオフ法で測定したところ、初期の帯電量は-16.9 μ C/gであ

り、10万枚ランニング後におけるトナーの帯電量は-14.5 μ C/gで初期値とほとんど差がなかった。又35℃90%RHという高湿環境下、及び10℃15%RHという低湿環境下でも、常湿と同等の画像が得られた。また感光体へのトナーフィルミングもなかった。

【0052】実施例2

キャリアCを使用する以外は実施例1と同様にトナー、現像剤を作製し、同様な画像出しテストを実施したところ、良好な画像が得られ、その画像は10万枚画像出し後も変わらなかった。また、トナーの帯電量をブローオフ法で測定したところ、初期の帯電量は-17.3 μ C/g

31

gであり、10万枚ランニング後におけるトナーの帯電量は $-15.6 \mu\text{C/g}$ と初期値とほとんど差がなかった。しかし、12万枚頃から地かぶりが発生した。又10万枚までは $35^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ という高湿環境下、及び*

ポリエステル樹脂A
ポリプロピレン
カーボンブラック
荷電制御剤A
例示化合物II-3

上記組成の原料混合物を実施例1と同様に、熔融混練、冷却、粉碎、分級して、 $5\sim 25 \mu\text{m}$ の粒径の黒色トナーを得た。このトナー2.5部に対し、シリコン樹脂を被覆したキャリアA97.5部とをボールミルで混合し、現像剤を得た。次にこの現像剤を実施例1のような当社製の複写機FT7570にセットし、画像テストを行なったところ、実施例1と同様、鮮鋭度の高い良好な画像が得られ、その画像は12万枚画像出し後も変わらなかった。また、トナーの帯電量をブローオフ法で測定したところ、初期の帯電量は $-19.8 \mu\text{C/g}$ であり、12万枚ランニング後におけるトナーの帯電量は $-17.7 \mu\text{C/g}$ と初期値とほとんど差がなかった。又 $35^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ という高湿環境下、及び $10^\circ\text{C}15\%\text{RH}$ という低湿環境下でも、常湿と同等の画像が得られた。又、感光体へのトナーフィルミングもなかった。

【0054】実施例4

キャリアFを使用する以外は実施例3と同様にトナー、現像剤を作製し、同様な画像出しテストを実施したところ、良好な画像が得られ、その画像は12万枚画像出し後も変わらなかった。また、トナーの帯電量をブローオフ法で測定したところ、初期の帯電量は $-20.1 \mu\text{C/g}$ であり、12万枚ランニング後におけるトナーの帯電量は $-18.3 \mu\text{C/g}$ と初期値とほとんど差がなかった。しかし、13万枚頃から地かぶりが発生した。又12万枚までは $35^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ という高湿環境下、及び $10^\circ\text{C}15\%\text{RH}$ という低湿環境下でも、常湿と同等の画像が得られた。また感光体へのトナーフィルミングもなかった。

※

エポキシ樹脂（三井石油化学社製R365）
エポキシ樹脂（東都化成社製YD-017）
C. I. ピグメントブルー15
C. I. ピグメントイエロー17
荷電制御剤A
例示化合物II-4

上記組成の混合物を実施例1と同様に、ヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで $130\sim 140^\circ\text{C}$ の温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物を粉碎分級し、 $5\sim 20 \mu\text{m}$ の粒径の緑色トナーを得た。このトナー100部に対し、炭化ケイ素（粒径 $2 \mu\text{m}$ ）3部、疎水性コロイダルシリカ0.1部をスピードニーダで十分攪拌混合してトナーと

32

* $10^\circ\text{C}15\%\text{RH}$ という低湿環境下でも、常湿と同等の画像が得られた。また感光体へのトナーフィルミングもなかった。

【0053】実施例3

100部
5部
10部
2部
0.3部

10※【0055】比較例1

実施例3の荷電制御剤Aの代わりに、サリチル酸亜鉛塩（オリエント化学工業製ボントロンE-84）を2部用いる以外は実施例3と同様に現像剤を得、画像テストを行った。初期画像は、カブリのない鮮明な画像が得られたが、5万枚頃から、カブリのある不鮮明な画像になり感光体表面にはトナーのフィルミングが見られた。また、 $35^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ の高湿環境下で画像テストを行ったところ、画像濃度が0.82と低く、カブリのある不鮮明な画像が得られた。また、実施例1と同様に帯電量を測定したところ、初期の帯電量は $-15.1 \mu\text{C/g}$ であったが、5万枚後には、 $-8.1 \mu\text{C/g}$ と低下していた。

【0056】比較例2

実施例3の荷電制御剤Aと例示化合物2-3の代わりに、サリチル酸亜鉛塩（オリエント化学工業製ボントロンE-84）2部を用いる以外は実施例3と同様に現像剤を得、画像テストを行った。初期画像はカブリのない鮮明な画像が得られたが、9万枚頃からカブリのある不鮮明な画像になり感光体表面にはトナーのフィルミングが見られた。また、 $35^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ の高湿環境下で画像テストを行ったところ、画像濃度が0.61と低く、カブリのある不鮮明な画像が得られた。また、実施例3と同様に帯電量を測定したところ、初期の帯電量は -15.2 であったが、5万枚後には $-7.3 \mu\text{C/g}$ と低下していた。

【0057】実施例5

80部
20部
5部
5部
3部
1部

した。

【0058】このトナーを図1に示すような現像装置に装入し、連続複写を行い、画像テストを行ったところ、良好な画像が得られた。その画像は5万枚画像出し後も変わらなかった。この現像方法について説明すると、図面に示すようにトナータンク7に内蔵されているトナー6は攪拌羽根5によりスポンジローラ4に強制的に寄せ

50

33

られ、トナーはスポンジローラ4に供給される。そして、スポンジローラ4に取り組まれたトナーはスポンジローラが矢印方向に回転することにより、トナー搬送部材2に運ばれ、摩擦され、静電的あるいは物理的に吸着し、トナー搬送部材2が矢印方向に強く回転し、弾性ブレード3により均一なトナー薄層が形成されるとともに摩擦帯電する。その後、トナー搬送部材2と接触もしくは近接している静電潜像担持体1の表面に運ばれ、潜像が現像される。

【0059】静電潜像は有機感光体に800VのマイナスDC帯電をした後、露光し、潜像を形成し、反転現像されるのである。また、トナー搬送部材上のトナーの比*

ポリエステル樹脂B	100部
ポリプロピレン	5部
カーボンブラック	10部
荷電制御剤A	3部
例示化合物II-1	0.5部
含金属モノアゾ染料【オリエント化学工業製ボントロンS-34】	1部

上記組成の原料混合物を実施例1と同様に、熔融混練、冷却、粉碎、分級して、5~25 μ mの粒径の黒色トナーを得た。

【0061】このトナー2.5部に対し、シリコーン樹脂を被覆したキャリアB97.5部とをボールミルで混合し、現像剤を得た。次にこの現像剤を実施例1のような当社製の複写機FT7570にセットし、画像テストを行ったところ、実施例1と同様、忠実度の高い良好な画像が得られ、その画像は15万枚画像出し後も変わらなかった。また、トナーの帯電量をブローオフ法で測定したところ、初期の帯電量は-21.3 μ C/gであり、15万枚ランニング後におけるトナーの帯電量は-19.0 μ C/gと初期値とほとんど差がなかった。又35℃90%RHという高温環境下、及び10℃15%RHという低温環境下でも、常湿と同等の画像が得られた。また感光体へのトナーフィルミングもなかった。

【0062】実施例7

キャリアFを使用する以外は実施例5と同様にトナー、現像剤を作製し、同様な画像出しテストを実施したところ、良好な画像が得られ、その画像は12万枚画像出し後も変わらなかった。また、トナーの帯電量をブローオ※

ポリエステル樹脂C	100部
脱遊離脂肪酸カルナウバワックスNX-A-03 (野田ワックス社製)	5部
C. I. ピグメントレッド57	5部
C. I. ピグメントレッド48	3部
荷電制御剤A	7.5部
例示化合物II-3	0.3部

上記組成の混合物を実施例1と同様に、ヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで110~120℃の温度で約40分間加熱溶解し、室温まで冷却後、得られた混練物を粉碎分級し、5~20 μ mの粒系

34

* 電荷量: Q/Mを測定するために、出口側にフィルター層を具備したファラデーケージを介してトナー搬送部材上のトナーを吸引し、ファラデーケージ内にトラップされたトナーの比電荷を測定する吸引法比電荷量測定装置により、Q/Mを測定したところ-10.9 μ C/gと十分な帯電がなされているのが確かめられた。また5万枚ランニングにおける帯電量は-8.9 μ C/gと初期値とほとんど差がなかった。また、高温、低温下でも、常湿と同等の画像品質が得られた。また、感光体へのトナーフィルミングもなかった。

【0060】実施例6

※フ法で測定したところ、初期の帯電量は-18.4 μ C/gであり、12万枚ランニング後におけるトナーの帯電量は-16.8 μ C/gと初期値とほとんど差がなかった。しかし、13万枚頃から地かぶりが発生した。又12万枚までは35℃90%RHという高温環境下、及び10℃15%RHという低温環境下でも、常湿と同等の画像が得られた。また、感光体へのトナーフィルミングもなかった。

【0063】比較例3

実施例6の荷電制御剤Aを除き含金属モノアゾ染料を1.5部とする以外は実施例4と同様に現像剤を作製し、画像テストを行った。初期画像は、カブリを少し生じ貧弱な画像が得られ、3万枚目頃から、カブリが多くなり不鮮明な画像になった。また、35℃90%RHの高温環境下で画像テストを行ったところ、画像濃度が0.92と低く、カブリも生じた。また、実施例2と同様に帯電量を測定したところ、初期の帯電量は-12.6 μ C/gと低く、さらに3万枚後には、-5.5 μ C/gと低下していた。

【0064】実施例8

の赤色トナーを得た。このトナー100部に対し、炭化ケイ素(粒系2 μ m)3部、疎水性コロイダルシリカ0.1部をスピードニーダで十分攪拌混合してトナーとした。このトナーを実施例3と同じ現像装置にて、同様

に現像し、画像テストを行ったところ、鮮明かつ良好な画像が得られ、その画像は5万枚画像出し後も変わらなかった。

【0065】実施例3と同様に、吸引法比電荷量測定装置により、 Q/M を測定したところ、初期は $-10.9 \mu\text{C/g}$ と十分な帯電を示し、また5万枚ランニングにおける帯電量は $-9.1 \mu\text{C/g}$ と初期値とほとんど差がなかった。また、高温、低温下でも、常湿と同等の画

表 1

* 像品質が得られた。また、感光体へのトナーフィルミングもなかった。

【0066】実施例9～22

次表1に示す現像剤組成で実施例1と同様の方法によりトナー、現像剤を得た。これらの現像剤の画像性及び帯電性についても併せて表中にまとめた。

【0067】

【表1】

実施例	色	現像剤の組成	画像性		帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	
			初期	20万枚目	初期	20万枚目
9	赤トナー	実施例8のトナー キャリアI	赤色 鮮明	同左	-20.6	-18.1
10	青トナー	荷電制御剤B 5部 例示化合物II-5 1部 ポリエチレンワックス 60部 エチレン酢酸ビニル共重合体 40部 C.I.ピグメントブルー15 4部 キャリアD	青色 鮮明	同左	-18.0	-16.4
11	黒トナー	荷電制御剤B 10部 例示化合物II-3 1部 ポリエステル樹脂A 95部 ポリプロピレン 50部 カーボンブラック 10部 キャリアE	黒色 鮮明	同左	-20.1	-18.9
12	黄トナー	荷電制御剤C 15部 例示化合物II-5 0.5部 サリチル酸亜鉛塩(オリエント化学工業製ボントロンE-84) 1部 実施例3のエポキシ樹脂のブレンド物 100部 ポリエチレン 5部 C.I.ディスパーズイエロー33 5部 キャリアB	黄色 鮮明	同左	-21.6	-18.5
13	色トナー	荷電制御剤A 7部 例示化合物II-1 0.3部 ポリエステル樹脂(花王製2380) 100部 ポリプロピレン 5部 C.I.ピグメントブルー15 5部 C.I.ピグメントイエロー17 3部 キャリアE	緑色 鮮明	同左	-21.8	-19.1
14	黒トナー	荷電制御剤C 10部 例示化合物II-1 0.3部 ポリエステル樹脂A 95部 ポリプロピレン 5部 カーボンブラックキャリア7G 10部 キャリアG	黒色 鮮明	同左	-22.0	-18.8

【0068】

【表2】

表1 つづき

実施例	色	現像剤の組成	画像性		帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	
			初期	30万枚目	初期	30万枚目
15	青トナー	荷電制御剤A 10部 例示化合物II-2 0.5部 実施例3のエポキシ樹脂混合物 100部 C.I.ピグメントブルー15 4部 キャリアH	青色鮮明	同左	-24.3	-20.1
16	黒トナー	荷電制御剤B 5.5部 例示化合物II-1 0.2部 ポリエステル樹脂C 95部 ポリプロピレン 5部 カーボンブラック キャリアE 10部 キャリアE	黒色鮮明	同左	-24.1	-19.4
17	黄トナー	荷電制御剤C 4部 例示化合物II-1 0.5部 実施例3のエポキシ樹脂のブレンド物 100部 ポリエチレン 5部 C.I.ディスパースイエロー33 5部 キャリアB	黄色鮮明	同左	-23.6	-20.1
18	黒色トナー	荷電制御剤A 8部 例示化合物II-4 0.3部 合金アゾ染料(保土ケ谷化学スビロンブラックT-95) 0.5部 ポリエステル樹脂B 100部 ポリプロピレン 5部 カーボンブラック 7部 キャリアH	黒色鮮明	同左	-22.8	-19.8
19	黒トナー	荷電制御剤A 8部 例示化合物II-1 0.2部 ポリエステル樹脂C 95部 ポリプロピレン 5部 カーボンブラック 10部 キャリアG	黒色鮮明	同左	-24.0	-19.6
20	黒色トナー	荷電制御剤C 5部 例示化合物II-1 1部 合金アゾ染料(保土ケ谷化学スビロンブラックT-95) 0.5部 ポリエステル樹脂C 100部 ポリプロピレン 5部 カーボンブラック 8部 キャリアJ	黒色鮮明	同左	-23.4	-20.1

【0069】

【表3】

実施例	色	現像剤の組成	画 像 性		帯電量 ($\mu\text{c/g}$)	
			初期	30万枚目	初期	30万枚目
21	黒トナー	荷電制御剤C 3部 例示化合物II-2 0.2部 ポリエステル樹脂B 95部 ポリプロピレン 5部 カーボンブラック 10部 キャリアK	黒色鮮明	同左	-20.7	-18.6
22	黒トナー	荷電制御剤A 5部 例示化合物II-2 0.3部 ポリエステル樹脂A 95部 ポリプロピレン 5部 カーボンブラック 10部 キャリアL	黒色鮮明	同左	-22.2	-20.3

【0070】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の特定の化合物を荷電制御剤として使用することによって、連続複写後も初期画像と同等の品質を示す画像が得られ、負極性の安定した摩擦帯電性を示すトナーが得られる。またバインダー樹脂への分散性が良好で、環境安定性の優れたトナーが得られ、鮮明なカラー画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

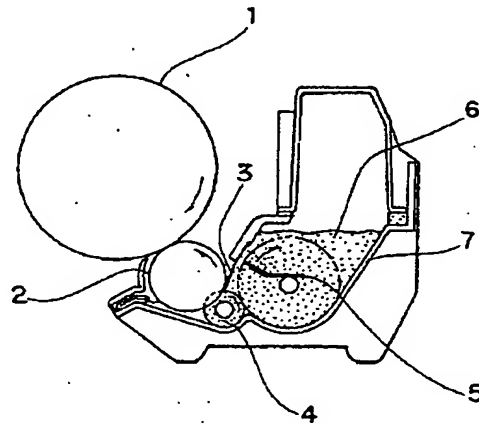
【図1】本発明のトナーを用いる現像装置の一例の説明*

* 図。

【符号の説明】

- 1 静電潜像担持体
- 2 トナー搬送部材
- 3 弾性ブレード
- 4 スポンジローラ
- 5 攪拌羽根
- 6 トナー
- 7 トナータンク

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.